

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭55-99940

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 23/26  
C 08 K 5/36

識別記号

府内整理番号  
7133-4 J  
6911-4 J

⑬ 公開 昭和55年(1980)7月30日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 着色可能な、過酸化物で硬化しうる塩素化ポリマー

アメリカ合衆国デラウェア州19  
702ニューアーク・エッジブル  
ックウェイ14

⑮ 特 許 願 昭55-3162

⑯ 出 願 人

昭55(1980)1月17日

イー・アイ・デュポン・デ・ニ  
モアス・アンド・カンパニー  
アメリカ合衆国デラウェア州ウ  
イルミントン・マーケットスト  
リート1007

優先権主張 ⑭ 1979年1月19日 ⑮ 米国(US)  
⑯ 4916

⑰ 発 明 者 アベン・イシュワーラル・バイ  
ティア

⑱ 代 理 人 弁理士 小田島平吉 外1名

明 論 書

1 発明の名称

着色可能な、過酸化物で硬化しうる塩素化  
ポリマー

式中、Rは6乃至24個の炭素原子から成  
るアルキル基である。

2 特許請求の範囲

1 塩素化ポリエチレンまたはクロロスルホン  
化ポリエチレンから成る群から選んだ、約1.5乃  
至4.5重量%の塩素を含む塩素化ポリマーを含有  
し、その中に、塩素化ポリマー100部あたり、  
約1.5乃至4部の、抗酸化剤テオジエチレンビス  
[3,3-ジ-1-オクテル-1-ヒドロキシヒド  
ロシンナメート]および下記式

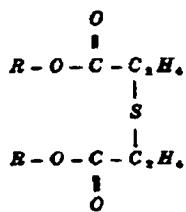
で表わされるジアルキルテオジプロピオネットの  
各々、および有機過酸化物硬化剤を混合させた、  
着色することのできる耐熱性の硬化しうる塩素化  
ポリマー組成物。

2 塩素化ポリマー100部あたり約2乃至6  
部の有機過酸化物硬化剤を含有する、特許請求の  
範囲第1項記載の硬化しうる組成物。

3 塩素化ポリマーがクロロスルホン化ポリエ  
チレンである、特許請求の範囲第1項記載の硬化  
しうる組成物。

4 塩素化ポリマーが塩素化ポリエチレンであ  
る、特許請求の範囲第1項記載の硬化しうる組成  
物。

5 塩素化ポリマー100部あたり約1.5乃至  
4部のジラウリルテオジプロピオネットを含有す



る、特許請求の範囲第1項記載の硬化しうる組成物。

6. 塩素化ポリマー100部あたり約3乃至40の酸受容剤を有する、特許請求の範囲第1項記載の硬化しうる組成物。

7. 酸受容剤が二塩基性フタル酸塩である、特許請求の範囲第6項記載の硬化しうる組成物。

8. 塩素化ポリマーが全ポリマーの高さ約10重量%の無定形エチレン、プロピレン、非共役ジエンコポリマーを含有する、特許請求の範囲第1項記載の硬化しうる組成物。

9. 塩素化ポリマー100部あたり約10乃至30部のエチレン/ビニルアセテートを含有する、特許請求の範囲第1項記載の硬化しうる組成物。

10. 塩素化ポリマー100部あたり、約1乃至5部の、過酸化物硬化剤の過力試剤を含有する、特許請求の範囲第1項記載の硬化しうる組成物。

- 3 -

は加熱するとイオウを放出する化合物)硬化系を用いて加熱される。イオウ硬化は、イオウがエラストマーに安定な電気的性質を賦与するので、用いられる。しかしながら、イオウの硬化系は塩素化ポリエチレンエラストマーの着色をひき起し、かつて、同定のために容易に色わけし得る電線被覆材としてのエラストマーを、イオウ硬化系を用いて得るのは、可能ではなかつた。本発明は、同定のために着色し得る、既に安定な、過酸化物で硬化することのできる、エラストマー組成物を提供する。

抗酸化物のある組み合せを、場合により他の混合成分を含有するクロロスルホン化ポリエチレンまたは塩素化ポリエチレンと混合すると、塩素化ポリマーは過酸化物で硬化可能となり、そして、極めて予想外のことには、これらのものは、同時に塩エラストマーを色わけしる一方、驚くべく

11. 着色用顔料を含有する、特許請求の範囲第1項記載の硬化しうる組成物。

12. 過酸化物硬化剤が(1)ローピス-(1-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼンである、特許請求の範囲第1項記載の硬化しうる組成物。

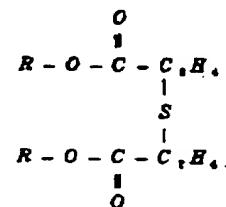
#### 2. 発明の詳細な説明

本発明は、耐熱性で、過酸化物で硬化することのできる、クロロスルホン化ポリエチレンまたは塩素化ポリエチレン組成物に関する。

クロロスルホン化ポリエチレンと塩素化ポリエチレンは、何れも、そのオゾン、酸化性化学物質、熱および光に対する抵抗力のため、電線およびケーブルの被覆材として殊に有用であることが見出されている。これらのエラストマーを電線およびケーブルの被覆材に使用する時は、一般に、これらのものは通常の金属酸化物-イオウ(また

- 4 -

長い時間の間耐熱性であることが見出された。更に特徴的には、着色することができる耐熱性硬化性塩素化ポリマー組成物は、約35乃至45重量%の塩素を含有し、その中に抗酸化剤テオジエチレンピス[3,5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメート]および下記式



式中、Rは6乃至24個の炭素原子、特に12乃至18個の炭素原子から成るアルキル基である。

で表わされるジアルキルテオジプロピオネット、好ましくはジラクリルテオジプロピオネットおよび有機過酸化物硬化剤を混合させた、クロロスル

- 5 -

ホン化ポリエチレンまたは塩素化ポリエチレンである。エラストマー中に混合させる抗酸化剤の量は広く変えることができる。普通、および経済的理由のために、塩素化ポリマー-100部あたり約1.5乃至4部、好ましくは2乃至3部の各抗酸化剤テオジエチレンビス[3,5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメート]およびジアルキルテオジプロピオネートをエラストマー中に混合する。

塩素化されたゴム状のポリマーであるクロロスルホン化ポリエチレンおよび塩素化ポリエチレンは、市販で入手することのできるよく知られたエラストマーである。塩素化は、もともと存在する水素原子のかわりにポリエチレン分子に沿つて塩素原子を結合させることであるが、2つの工程で起る。クロロスルホン化は、塩素の他に、

$-SO_3Cl$ 基を、ポリエチレン分子に強度を量結合

- 7 -

硬化剤の量は、塩素化ポリマー-100部あたり約2乃至6部、普通は塩素化ポリマー(活性成分)100部あたり約2乃至5部である。クロロスルホン化または塩素化ポリエチレンの硬化速度は常用の速度であり、一般に、過酸化物の分解速度に応じて約100乃至160°Cの範囲である。硬化剤として有効に機能する代表的な過酸化物には次のものがある: 2,6-ジメチル-2,5-ジ-1-ブチルペルオキシド、これはジカルペルオキシドとも呼ばれる: 2,6-ジメチルペングル-1-ブチルペルオキシド; および2,6-ビス-(1-ブチルペルオキシ)ジソプロピルベンゼン。本発明で使用するのに好適な他の代表的な過酸化物硬化剤は、米特許第3,012,016号および同3,079,370号に記載されている。

- 8 -

開昭55-99940(3)  
させることである。塩素化およびクロロスルホン化ポリエチレンエラストマーは、普通、約25乃至45重量%の塩素を含有し、前者は、更に、約4乃至8重量%のイオウを有する。代表的な塩素化およびクロロスルホン化ポリマーは、米特許第2,495,971号、同2,636,863号および同2,981,720号に記載されている。

上に引用したエラストマーはイオウまたは過酸化物硬化剤を用いて硬化し得るが、イオウ硬化はエラストマーの変色をひき起す。本発明の筋は、過酸化物硬化の塩素化エラストマーの物理的特性は、十分には満足でなかつた。本発明を使うと、ある有機過酸化物をクロロスルホン化ポリエチレンまたは塩素化ポリエチレン中で硬化剤として使用することができ、該成物は抗酸化剤の存在によつて安定な特性を有し、頗るで色わけすることができる。一般に、ポリマーに添加する過酸化物

- 8 -

ビス(2-メチルベンジル)ペルオキシド、これはジカルペルオキシドとも呼ばれる: 2,6-ジメチルペングル-1-ブチルペルオキシド; および2,6-ビス-(1-ブチルペルオキシ)ジソプロピルベンゼン。本発明で使用するのに好適な他の代表的な過酸化物硬化剤は、米特許第3,012,016号および同3,079,370号に記載されている。

過酸化物で硬化されたクロロスルホン化ポリエチレンおよび塩素化ポリエチレンの耐熱性は、抗酸化剤テオジエチレンビス[3,5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメート]およびジアルキルテオジプロピオネートの存在によつて大きく増大される。ポリマー中に混合するテオジエチレンビス[3,5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメート]の量は、塩素化ポリマー-100部あたり約1.5乃至4部、好まし

- 10 -

くは塩素化ポリマー 100 部あたり約 2 乃至 8 部である。塩素化ポリマーに加え、また混合したジアルキルテオジプロピオネートの量は、塩素化ポリマー 100 部あたり約 1.5 乃至 4 部、好ましくは塩素化ポリマー 100 部あたり約 2 乃至 5 部である。本発明において使用するのが好ましいジアルキルテオジプロピオネートはアルキル基中に 1.2 乃至 1.8 部の族素原子を含有するものであり、既に好ましい化合物はジステアリルテオジプロピオネートおよびジラクリルテオジプロピオネートである。

該受容剤は、該塩素化ポリマー組成物に、塩素化ポリマー 100 部あたり約 5 乃至 40 部の量だけ加える。該空容器は、ポリマー鎖から分離して出てくる恐れのある塩酸を全て直ちに中和してしまうので、該組成物に安定化効果をもたらす。二塩基性フタル酸鉄、酸化鉛（電化鉛）、酸化マグ

-11-

くは塩素化ポリマー 100 部あたり 1.5 乃至 2.5 部のエナレン／ビニルアセテートまたはエチレン／エチルアクリレートコポリマーを含有することができる。

過酸化物硬化剤の他に、通常の協力試剤も、塩素化ポリマー 100 部あたり一般に約 1 乃至 5 部の量だけポリマー組成物中に存在することができる。これらの協力試剤は、過酸化物硬化剤と共同して更に有効を硬化を生ずる、ポリ不飽和化合物である。一般に、該協力試剤は、少くとも 1 部、好ましくは 3 部またはそれ以上の脂肪族不飽和基、好ましくはアリルまたはビニルを含有する有機化合物である。この不飽和基は、 $Si$ 、 $O$ 、 $N$  または  $\text{P}$  原子に結合することが多い。使用することができるのでいくつかの代表的な協力試剤には次のものがある：トリアリルシアヌレート、ジアリルマレート、ジアリルテレフタレート、アリルアクリ

-12-

特開昭55-99940(4)  
ネシウム、三塩基性マレイン酸鉄およびその混合物の如き、この分野で公知の種々の該受容剤を使用することができる。好ましくは、しかしながら、最良の結果は、二塩基性フタル酸鉄をクロロスルホン化ポリエチレン 100 部あたり約 2.0 乃至 8.0 部の量だけ使用する時に得られる。塩素化ポリエチレンを処理する場合は、少量の該受容剤しか必要ではなく、用いられる量は、普通、塩素化ポリマー 100 部あたり約 5 乃至 8.0 部である。

硬化できる塩素化ポリマー組成物の特性および押出し成形性を改善するために、ビニルアセテートまたはエチルアクリレートから構成される単位を約 2.5 乃至 6.0 重量% 有するエチレン／ビニルアセテートコポリマーまたはエチレン／エチルアクリレートコポリマーを該組成物に加えることができる。一般に、該ポリマー組成物は、塩素化ポリマー 100 部あたり約 1.0 乃至 8.0 部、好まし

-13-

レート、アリルメタクリレート、 $2,4,6$ -トリメチル-2,4,6-トリビニルシクロトリシロキサン、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルアクリルアミド、トリビニルイソシアヌレート、ヘキサアリルホスホルアミド、およびトリアリルホスファイト。

場合により、該組成物の加工特性を改善するため、該塩素化ポリマー組成物は、全ポリマーの約 1.5 重量% まで、好ましくは 5 乃至 10 重量% の、無定形エチレン／高ローオレフィンコポリマーゴムをも含有することができる。コポリマーを作るのに使用することができる代表的な高ローオレフィンには、プロピレン、1-ブテン、1-ヘプテン、1-デセントおよび 1-オクテンがある。プロピレン単位を含有するポリマーの特性は述べてるのでプロピレンが好ましく、また、このものは容易に市場で入手できる。一般に、該コポリマー

-14-

は、約40および80重量%の間のエチレンおよび共聚物のプロピレンを含有し、また好ましくは、脂肪族ジエンまたは環状ジエンの加え、非共役ジエンであるオレフィン性炭化水素を、全体で10重量%まで含有する。参照として挙げた種類のエラストマー性ゴムリマーは、現在の技術でよく知られており、更に完全には米国特許第2,938,848号および同2,818,591号に記載されている。

望みの色を与えるために阻塗素化ポリマー組成物にどのような顔料を加えてもよく、該組成物は、硬化しても、その適定された色を保つであろう。更に、次の実施例に例示する如く、阻塗素化ポリマー組成物は高強度優秀な安定性を示し、これらのものを電線およびケーブル被覆材として既に有用にしている。一般に、添加する着色用顔料の量は、全組成物の約4.8乃至1.8重量%である。該

阻塗物に使用される代表的な顔料には、二酸化チタン、クロムイエローおよび酸化鉄がある。

上に列記した成分の他に、硬化可能な阻塗素化ポリマー組成物は、場合により、充填剤、例えば膨脹粘土、シリカ、水和アルミニナ等の如き通常の成分を含有することができる。

次の特徴的な実施例は、本発明の好ましい具体例を例示する。量は、全て、他に示さなければ重量部で示してある。

下記に列記する成分は、インターナルミキサー (Banbury) 中で、直温で約5乃至8分混合した。成分を完全に混合した後、生成する阻塗素化ポリマー組成物を、プレス中で、下に示す温度および時間で硬化した。引張特性は、ASTM D-612に従つて決定した。

| 成 分  | 1   |     | 2   |     | 3   |     | 4   |     | 5   |     | 6   |     | 7   |     | 8   |     | 9   |     | 10  |     | 11  |     |     |     |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|  | 量   | 単位  |
| 1-エチレン/プロピレン/1,4-ヘキサジエンゴムリマー-ML <sub>10,0</sub> (181°C) 32 | 100 | 重量% |
| 2-チオエチレンビス[3,5-ジ-2-ブチル-4-ヒドロキシドロシンナメート]                    | 1.8 | 重量% |
| 3-ジクライルチオジオキソナメート  | 4.0 | 重量% |
| 4-オルビス-1-ブチルペルカルボキシル                                       | 0.1 | 重量% |
| 5-1,4-ブチルジエチル  | 0.1 | 重量% |
| 6-1,4-ブチルジエチル  | 0.1 | 重量% |
| 7-1,4-ブチルジエチル  | 0.1 | 重量% |
| 8-1,4-ブチルジエチル  | 0.1 | 重量% |
| 9-1,4-ブチルジエチル  | 0.1 | 重量% |
| 10-1,4-ブチルジエチル   | 0.1 | 重量% |
| 11-1,4-ブチルジエチル   | 0.1 | 重量% |
| 12-1,4-ブチルジエチル   | 0.1 | 重量% |

実施例記載の手順で作った上記の試料は変色しなかつた。試料は、空気中の高溫焼純にさらし丸巻も、引張強度および伸びの優秀を保持を示す。

特許出願人 イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・  
アンド・カンパニー

代理人 弁理士 小田島 幸吉  
外 1名